

## PIPE FROM POLYETHYLENE WITH IMPROVED MECHANICAL CHARACTERISTICS

Patent Applicant/Assignee:

Hoechst AG, 65929 Frankfurt, DE

Patent and Priority Information (Country, Number, Date):

Patent:	DE 29509146 U1 19950914
Application:	DE 29509146 19950428
Priority Application:	DE 19515678 19950428; DE 29509146 U 19950428 (DE 19515678; DE 29509146)
Main International Patent Class (v7):	F16L-009/12
Main European Patent Class:	F16L-009/12
Publication Language:	German
Fulltext Word Count (English):	2464
Fulltext Word Count (German):	2020
Fulltext Word Count (Both):	4484

Description (English machine translation)

"HOE 95/F 080 G titles: Pipe from PL with improved mechanical characteristics the available innovation concerns a high-strength pipe from ethypolymer with bimodaler momass distribution.

Polyethylene is used 10 to large extent for the production of pipes, for example for gas-and water transportation systems, because for such pipes a material with high mechanical firmness, high corrosion resistance and good long-term stability is needed. merous publications describe materials with the most diverse characteristics 15 and procedures for their production.

The EP-A-a molding material on basis of polyethylene, which possesses a bimodale mol mass distribution already, describes 603.935 and which among other things also for the production of pipes are suitable is. Pipes, which are made after this literature place of the molding materials, leave however still regarding their internal pressure continuous maximum stress, their shatter crack-to stability, their very low- temperature notched-bar impact-strength and their resistance against fast crack growth too wish remaining.

In order to reach pipes with balanced mechanical characteristics and thus an optimal characteristic combination, it is necessary to use a raw material which exhibits a still broader mol mass distribution. Such a raw material is in US-HP of 5.338.589 described and is manufactured with a high-activity catalyst, which from the WHERE 91/18934 admits is and with that the magnesium alcholate as geloermige suspension is used. It was found surprising that the employment shatter crack stability more und\*\*Zaeh\*igkeii\*ender; ers.e Ltsermoeglicht.

The subject of the innovation is therefore a high-strength 5 plastic-roars in accordance with requirement 1, whose closer arrangement in on these back-referred requirements the 2 to 9 are described. Furthermore the innovation concerns also the use of an innovation-in accordance with-eaten pipe for the building of Gasund water pipelines.

The ethyl polymer, from which pipe would innovation-in accordance with-eat is manufactured, contains preferably a polyethylene with a density (23 °C) within the range of 0,94 to 0.96 g/cm<sup>3</sup> and a broad bimodalen mol mass distribution, with which the relationship of the weight of the low-molecular portion to the weight of the-high-molecular portion is within the range of 0,5 to 2.0, preferably from 0,8 to 1,2. The polyethylene can contain small portions of further monomer units like 1-butene, 1-Penten, or 1watches or 4-Methylpentenol.

The Bimodalitaet can be described as measure for the situation of the emphasis of the two single mol mass distributions with the help of the coefficients of viscosity sign after ISO/R 1191 in both polymerization stages the formed polymers.

The VZt of the low-molecular polyethylene formed in the first polymerization stage amounts to 40 to 80 cm<sup>3</sup>/g, while sign-entirely of the final product within the range of 350 to 450 cm<sup>3</sup>/g lies. VZ2 of the high-molecular polyethylene formed in the second polymerization stage can be computed according to the following mathematical formula:-w, whereby Wj stands for the part by weight of the low-molecular polyethylene formed in the first stage, measured in Gew.-%, related to the total weight of the polyethylene with bimodaler mol mass distribution, formed in both stages 35. Of the "V" for VZ2 calculated value normally lies within the range of 500bis 880 cm<sup>3</sup>/g. The PL becomes by polymerization that monomers in 5 suspension, in solution or in the gaseous phase at temperatures within the range of 20 to 120°C, a pressure within the range of 2 to 60 bar and in presence of a Ziegler-catalyst receive, which is compound from a transition metal connection and an aluminum-organic connection. The 10 polymerization is led in two stages, whereby the mol mass is regulated in each case by hydrogen.

The ethyl polymer for would innovation-in accordance with-eat pipe can beside the polyethylene still further additives contain. Such reinforcements, softener, lubricant. Emulsifying agents, pigments, optical Aufheller, flame protection means, Antistatika, propellants or combinations of these in total quantities from 0 to 50 Gew.-%.

That would innovation-in accordance with-eat pipe is manufactured, as the ethyl polymer is plastifiziert first in an extrusion at temperatures within the range of 200 to 250°C and pressed out and cooled down then by a circular nozzle. Pipes of the innovation-in accordance with-eaten kind are generally suitable for all druckklassen in accordance with DIN 8074.

For the processing to pipes both conventional a screw-type extruding machines with smooth feeding zone and high speed extrusion with feingenutetem cylinder and promote-effective introduction can be used. The snails typically as decompression snails laid out with a length from 25 to 30 D (D = 0). Decompression snail possessions the discharge zone, in which temperature differences in the melt

become balanced and in that the relaxation tensions resulted from shearing to be diminished to be supposed.

The melt coming from extrusion is distributed over conical arranged drillings first on a ring cross section and supplied then by way of a spiral distributor or a strainer basket of the thorn/mouthpiece combination. Additionally if necessary still stauringe or other 10 design features can be inserted for the vergleichmaessigung of melting Rome before the nozzle exit.

The calibration and cooling take place up to large pipe diameters appropriately via vacuum calibration.

Additionally as lubricating film for reducing the friction forces. The overall length L of the cooling stretch is measured on the assumption that a melt with a temperature of 220° C is to be cooled down by water with a temperature from 15 to 20° C so far that the temperature of the tubing interior surface amounts to maximally 85° C.

The shatter crack stability is a characteristic, which already from the EP-A 436,520 admits is. The process of slow crack growth can by molecular structure parameters such as mol masses and Comonomerverteilung substantially affects short chain bypasses to be affected can. That means it that the number of Tie-or group molecules in copolymers J \*'.'\*": '-s '.... -.:; is higher than in Homopolymeren with comparable chain length.

The shatter crack stability of the innovation-in accordance with-eaten pipe is determined after an internal measuring method. These 5 laboratory method P. 45 FF is described, by M. Fleissner into plastics 77 (1987). This publication shows that between the determination of slow crack growth in the creep-rupture test on completely notched sample staffs and the brittle branch of the creep reflecting jerk examination according to ISO 1167 a connection exists. A verkuerzung of the time up to the failure is reached by the verkuerzung of the tear initiation time by the notch (1.6 mm/razor-blade) in ethyl glycol as shatter crack-promoting medium at a temperature of 80° C and a tension of 5 MPa. The sample production takes place, as three sample test specimens with the dimensions thicken 10 x 10 x 90 mm from 10 mm pressplatte are out-sawed. The sample test specimens are notched all around with a razor-blade in particularly a notching device made for it (see illustration 5) in the center. The kerbtiefe amounts to 1.6 mm. The fracture toughness of the innovation-in accordance with-eaten pipe is likewise determined according to an internal measuring method at sample staffs with the dimensions 10 x 10 x 80 mm, which thicken pressplatte from 10 mm were out-sawed. In the notching device already mentioned six of these sample staffs with the razor-blade in the center are notched. The kerbtiefe amounts to 1.6 mm. The execution of the measurement corresponds to a large extent the Charpy-measuring procedure according to ISO 179 with changed sample test specimens and changed impact geometry (counter bearing distance). All sample test specimens are kept at a moderate temperature over a length of time by 2 to 3 h on the measuring temperature by 0° C. One puts then a sample test specimen briskly on the counter bearing of a pendulum ram impact testing machine in accordance with ISO 179. The counter bearing distance amounts to 60 mm. The case 2 J of the hammer is released, whereby the angle of

descent is stopped to 160°, 35 the pendulum length to 225 mm and the impact speed from 2,93 m/sec.

For the evaluation of the measurement the quotient from used up impact energy and initial section surface at the notch are computed to in mJ/mm<sup>2</sup>. Only values with complete break and hinge break can serve as basis for a common average value (see ISO 179).

The notched-bar impact-strength ISO according to the ISO 179 one measures. The dimension of the sample amounts to 10 x 4 x 80 mm, whereby a V-notch with an angle of 45°, a depth by 2 mm and a notching basic radius of 0.25 mm.

The bending creep module is measured according to DIN 54852-Z4 as a minute value.

The S4-Test (Small Scale Steady State test) serves to determine the resistance of the pipe against fast crack propagation and at pipes the dimension pn 10 with a diameter of 110 mm is accomplished. The exact procedure is described in ISO/DIS 13477. The critical pressure PC in cash is determined by this method, above whose under 20 this pressure the pipe standing breaks PC lengthwise over the entire length.

The following remark examples are still more clearly to represent the innovation for 25 the specialist.

Example 1 (innovation in accordance with) A polymer with a catalyst and according to the regulation of the WHERE 91/18934 under observance that in table 1 indicated operating conditions was in the following manufactured.

i T-7 >..., table I reactor I contents: 120 1 reactor II contents: 120 temperature 83 °C  
83 °CKatalysator supply 0.8 mmol/h. Cokatalysator supply of 15 mmol/h 30 mmol/h  
dispersing agents (diesel oil) 25 l/h 50 l/h ethyls 9 kg/h 10 kg/h hydrogen in the gas  
area of 74 volume.-% 1 volume.-% total pressure 8, 5 bar 2, 7 bar in such a way  
manufactured polymers had a fusion river index MFI5/190°C of 0,2 g/10 min and a  
density D of 0,948 g/cm<sup>3</sup> and became in an extrusion with a diameter of 48 mm and  
a length according to that 24.4-the fachen diameter (ae 117.12 cm) at a temperature  
of 227 °C plastifiziert and afterwards by a circular nozzle with an outside diameter of  
32.1 mm and a thorn with a diameter from 26.5 mm to a pipe with a diameter of 32.1  
mm and a wall thickness of 3.08 mm with help of a vacuum calibration extrudes. The  
cooling took place in a cooling bath with a length from 3 m, which was held on a  
temperature of 15°C. The characteristics measured at the finished pipe are indicated  
in the following table 2.

Comparison example: An ethyl polymer manufactured in conformity with the data  
from 5 example 1 the EP-A-6Q3 935 in a two-stage procedure possessed a fusion  
river index MFI5/190°C of 0,48 g/10 min and a density D of 0,948 g/cm<sup>3</sup>. The ethyl  
polymer was processed as in example 1 dimension same to a pipe. The  
characteristics measured at the pipe are likewise in the 10 following table 2  
arranged.

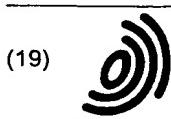
The abbreviations of the physical characteristics in the table 2 have the following meaning:-BKM = bending creep module, measured according to ISO 54852-Z4 in N/mm<sup>2</sup> as a minute value, BZ = fracture toughness measured after the before described internal measuring method with 0°C in mJ/mm<sup>2</sup>,-SRB = shatter crack stability based after the 25 internal measuring method after M. Fleissner in h,-VBK = workability, measured as extrusion throughput with an extrusion with a diameter D of 48 mm and a length L of 24,4 D at a constant snail speed of 80 revolutions per min in kg/h,-Po = resistance against fast crack growth, measured after the S4-test in bar on pipes the druckklasse pn 10 along one diameters of 110 mm.

\*\*\*? \*\*\* table example 1 comparison BKM 1304 1153 BZ 8.8,6.5 SRB 1500 1300  
VBK 28.2 26,3PC > 25 approx.

The measured values show clearly the fact that would innovation-in accordance with-eat pipe better physical properties possessed throughout and also with the production could be better processed.

Claims (English machine translation)

1. High-strength pipe from ethyl polymer marked by bimodaler mol mass distribution, by the fact that it possesses a shatter crack stability of 1400 h and a fracture toughness BZ of 7 mJ/mm<sup>2</sup>.
2. Pipe according to requirement 1, by the fact characterized that it a bending creep module, measured according to DIN 54852-Z4 of 1100 N/mm<sup>2</sup> possesses.
3. Pipe according to requirement 1 or 2, by it characterized, 15 that it is manufactured from ethyl polymers, with which the relationship of the weight of the low-molecular portion to the weight of the high-molecular portion is within the range of 0.5 to 2.0.
4. Pipe according to requirement 3, by it characterized that it is manufactured from ethyl polymers, the Comonomere by 4 to 6 carbon atoms in a quantity from 0 to 0.1 Gew. - % in the low-molecular portion and in a quantity from 2,5 to 4 % in the high-molecular portion contains.
5. Pipe according to requirement 3 or 4, by the fact characterized that the low-molecular portion of the ethyl polymer possesses a fusion river index MFI2, i6/ie°C within the range of 200 to 800 g/10 min, preferably from 250 to 400 g/10 min.
6. Pipe after one of the requirements 3 to 5, by the fact characterized that the ethyl polymer possesses a fusion river index MFI5/190'C of < 0.35 g/10 min.
7. Pipe after one of the requirements 1 to 6, thus gekennzeichnet that it a notched-bar impact-strength KSZISO, measured according to ISO 179 (DIN 53453)-20°C of at least "" HOE 95/F 080 G n "" f T mJ/mm<sup>2</sup> and with +23°C of at least 20 mJ/mm<sup>2</sup> possesses.
8. Pipe according to requirement 7, thus gekennzeichnet that it a notched-bar impact-strength, measured according to ISO 179 (DIN 53453)-20°C of at least 20 mJ/mm<sup>2</sup> and with +23°C of at least 30 mJ/mm<sup>2</sup> possesses.
9. Pipe after one of the requirements 1 to 8, by the fact characterized that it a resistance against fast crack growth, based after ISO/DIS 13477 on a pipe of the druckklasse pn 10 with a Druchmesser of 110 mm (S4-test), of 20 bar possesses.



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 739 937 B1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des  
Hinweises auf die Patenterteilung:  
**09.05.2001 Patentblatt 2001/19**

(51) Int Cl.7: **C08L 23/04, C08L 23/06,**  
**F16L 9/12**

(21) Anmeldenummer: **96105851.8**

(22) Anmeldetag: **15.04.1996**

### (54) Rohr aus Polyethylen mit verbesserten mechanischen Eigenschaften

Tube made from polyethylene having improved mechanical properties

Tuyau de polyéthylène ayant des propriétés mécaniques améliorées

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU NL  
PT SE**

- Lüker, Hartmut, Dr.  
65719 Hofheim (DE)
- Schulte, Ulrich, Di.  
65779 Kelkheim (DE)
- Brömstrup, Heiner, Di.  
55262 Heidesheim Am Rhein (DE)

(30) Priorität: **28.04.1995 DE 19515678**

(74) Vertreter: Hoffmann, Peter  
Elenac GmbH  
Industriepark Höchst  
Patentstelle  
Gebäude E 413  
65926 Frankfurt am Main (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**30.10.1996 Patentblatt 1996/44**

(73) Patentinhaber: **Basell Polyolefine GmbH  
77694 Kehl (DE)**

(72) Erfinder:

- Berthold, Joachim, Dr.  
65779 Kelkheim (DE)
- Böhm, Ludwig, Dr.  
65795 Hattersheim (DE)
- Breuers, Werner, Dr.  
65817 Eppstein (DE)
- Enderle, Johannes Friedrich, Dr.  
60318 Frankfurt (DE)
- Fleissner, Manfred, Dr.  
65760 Eschborn (DE)
- Lecht, Rainer, Dr.  
65779 Kelkheim (DE)

- (56) Entgegenhaltungen:
- |                        |                        |
|------------------------|------------------------|
| <b>EP-A- 0 423 962</b> | <b>EP-A- 0 603 935</b> |
| <b>EP-A- 0 707 040</b> | <b>WO-A-96/18677</b>   |
| <b>US-A- 4 461 873</b> | <b>US-A- 5 338 589</b> |
- SCHEIRS J ET AL: "PE100 Resins for Pipe Applications: - Continuing the Development into the 21st Century" TRENDS IN POLYMER SCIENCE, Bd. 4, Nr. 12, Dezember 1996, Seite 408-415 XP004071087

EP 0 739 937 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingereicht, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

**Beschreibung**

- [0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein hochfestes Rohr aus Ethylenpolymer mit bimodaler Molmassenverteilung.
- 5 [0002] Polyethylen wird in großem Umfang zur Herstellung von Rohren, beispielsweise für Gas- und Wassertransportssysteme, verwendet, weil für solche Rohre ein Werkstoff mit hoher mechanischer Festigkeit, hoher Korrosionsfestigkeit und guter Langzeitbeständigkeit benötigt wird. Zahlreiche Publikationen beschreiben Werkstoffe mit den verschiedensten Eigenschaften und Verfahren zu deren Herstellung.
- 10 [0003] Die EP-A-603,935 beschreibt bereits eine Formmasse auf Basis von Polyethylen, die eine bimodale Molmassenverteilung besitzt und die sich unter anderem auch zur Herstellung von Rohren eignen soll. Rohre, die aus den Formmassen nach dieser Literaturstelle hergestellt sind, lassen jedoch noch in bezug auf ihre Innendruckdauerbelastbarkeit, ihre Spannungsrißbeständigkeit, ihre Tieftemperaturkerbschlagzähigkeit und ihren Widerstand gegen schnelles Rißwachstum zu wünschen übrig.
- 15 [0004] Um Rohre mit ausgewogenen mechanischen Eigenschaften und damit einer optimalen Eigenschaftskombination zu erreichen, ist es notwendig, einen Rohstoff einzusetzen, der eine noch breitere Molmassenverteilung aufweist. Ein solcher Rohstoff ist in der US-PS 5,338,589 beschrieben und wird mit einem hochaktiven Katalysator hergestellt, der aus der WO 91/18934 bekannt ist und bei dem das Magnesiumalkoholat als gelförmige Suspension eingesetzt wird. Überraschend wurde gefunden, daß der Einsatz dieses Werkstoffes in Formteilen, insbesondere in Rohren, eine gleichzeitige Verbesserung der in teilkristallinen Thermoplasten üblicherweise gegenläufigen Eigenschaften 20 Steifigkeit und Kriechneigung einerseits und Spannungsrißbeständigkeit und Zähigkeit andererseits ermöglicht. Weitere Rohre aus bimodalem Polyethylen formmassen werden in US-A-4 461 873 und EP-A-0 423 962 und in den nicht vorveröffentlichten WO-A-9 618 677 und EP-A-0 707 040 beschrieben.
- 25 [0005] Gegenstand der Erfindung ist demnach ein hochfestes Kunststoffrohr gemäß Anspruch 1, dessen nähere Ausgestaltung in den auf diesen zurückbezogenen Ansprüchen 2 bis 7 beschrieben ist. Die Erfindung betrifft ferner auch die Verwendung eines erfindungsgemäßen Rohres für den Bau von Gas- und Wasserleitungen.
- 30 [0006] Das Ethylenpolymer, aus dem das erfindungsgemäße Rohr gefertigt ist, enthält vorzugsweise ein Polyethylen mit einer Dichte (23°C) im Bereich von 0,94 bis 0,96 g/cm<sup>3</sup> und einer breiten bimodalen Molmassenverteilung, bei dem das Verhältnis des Gewichts des niedermolekularen Anteils zum Gewicht des höhermolekularen Anteils im Bereich von 0,5 bis 2,0 liegt, vorzugsweise von 0,8 bis 1,8. Das Polyethylen enthält geringe Anteile an weiteren Monomerenheiten wie 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen oder 4-Methylpenten-1.
- 35 [0007] Die Bimodalität kann als Maß für die Lage der Schwerpunkte der beiden Einzelmolmassenverteilungen mit Hilfe der Viskositätszahlen VZ nach ISO/R 1191 der in den beiden Polymerisationsstufen gebildeten Polymeren beschrieben werden. Dabei beträgt die VZ<sub>1</sub> des in der ersten Polymerisationsstufe gebildeten niedermolekularen Polyethylen 40 bis 80 cm<sup>3</sup>/g, während VZ<sub>gesamt</sub> des Endprodukts im Bereich von 350 bis 450 cm<sup>3</sup>/g liegt. VZ<sub>2</sub> des in der zweiten Polymerisationsstufe gebildeten höhermolekularen Polyethylen lässt sich nach der folgenden mathematischen Formel berechnen:

$$VZ_2 = \frac{VZ_{gesamt} - w_1 \cdot VZ_1}{1 - w_1}$$

40

wobei w<sub>1</sub> für den Gewichtsanteil des in der ersten Stufe gebildeten niedermolekularen Polyethylen steht, gemessen in Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des in beiden Stufen gebildeten Polyethylen mit bimodaler Molmassenverteilung. Der für VZ<sub>2</sub> errechnete Wert liegt normalerweise im Bereich von 500 bis 880 cm<sup>3</sup>/g.

- 45 [0008] Das Polyethylen wird durch Polymerisation der Monomeren in Suspension, in Lösung oder in der Gasphase bei Temperaturen im Bereich von 20 bis 120°C, einem Druck im Bereich von 2 bis 60 bar und in Gegenwart eines Ziegler-Katalysators erhalten, der aus einer Übergangsmetallverbindung und einer aluminiumorganischen Verbindung zusammengesetzt ist. Die Polymerisation wird zweistufig geführt, wobei die Molmasse jeweils mit Hilfe von Wasserstoff geregelt wird.
- 50 [0009] Das Ethylenpolymer für das erfindungsgemäße Rohr kann neben dem Polyethylen noch weitere Zusatzstoffe enthalten. Solche Zusatzstoffe sind beispielsweise Wärmestabilisatoren, Antioxidantien, UV-Absorber, Lichtschutzmittel, Metalldesaktivatoren, peroxidzerstörende Verbindungen, basische Costabilisatoren in Mengen von 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 5 Gew.-%, aber auch Füllstoffe, Verstärkungsmittel, Weichmacher, Gleitmittel, Emulgatoren, Pigmente, optische Aufheller, Flamschutzmittel, Antistatika, Treibmittel oder Kombinationen von diesen in Gesamtmengen von 0 bis 50 Gew.-%.
- 55 [0010] Das erfindungsgemäße Rohr wird hergestellt, indem das Ethylenpolymer zunächst in einem Extruder bei Temperaturen im Bereich von 200 bis 250°C plastifiziert und dann durch eine ringförmige Düse ausgepreßt und abgekühlt wird. Rohre der erfindungsgemäßen Art eignen sich generell für alle Druckklassen gemäß DIN 8074.

- [0011] Für die Verarbeitung zu Rohren können sowohl konventionelle Einschneckenextruder mit glatter Einzugszone als auch Hochleistungsextruder mit feingemetetem Zylinder und förderwirksamem Einzug eingesetzt werden. Die Schnecken werden typischerweise als Dekompressionsschnecken ausgelegt mit einer Länge von 25 bis 30 D (D = Ø). Die Dekompressionsschnecken besitzen eine Austragszone, in der Temperaturunterschiede in der Schmelze ausgebaut werden sollen.
- [0012] Die vom Extruder kommende Schmelze wird über konisch angeordnete Bohrungen zunächst auf einen Ringquerschnitt verteilt und dann über einen Wendelverteiler oder einen Siebkorb der Dorn/Mundstückskombination zugeführt. Zusätzlich können bei Bedarf noch Stauringe oder andere Konstruktionselemente zur Vergleichsmäßigung des Schmelzestromes vor dem Düsenaustritt eingebaut sein.
- [0013] Die Kalibrierung und Kühlung erfolgt bis hin zu großen Rohrdurchmessern zweckmäßigerweise durch Vakuumkalibrierung. Die eigentliche Formgebung erfolgt mit geschlitzten Kalibrierhülsen, die zur besseren Wärmeabführung aus Buntemetall gefertigt sind. Dabei sorgt ein im Einlauf zugeführter Wasserfilm für ein rasches Abkühlen der Oberfläche des Rohres unter den Kristallschmelzpunkt und dient zusätzlich als Schmierfilm zum Verringern der Reibungskräfte. Die Gesamtlänge L der Kühlstrecke wird unter der Annahme bemessen, daß eine Schmelze mit einer Temperatur von 220°C mit Hilfe von Wasser mit einer Temperatur von 15 bis 20°C soweit abgekühlt werden soll, daß die Temperatur der Rohrinnenoberfläche maximal 85°C beträgt.
- [0014] Die Spannungsrißbeständigkeit ist ein Merkmal, das bereits aus der EP-A 436 520 bekannt ist. Der Prozess des langsam Rißwachstums kann durch molekulare Strukturparameter wie Molmassen- und Comonomerverteilung wesentlich beeinflußt werden. Die Anzahl der sogenannten Tie- oder Verbundmoleküle ist zunächst durch die Kettenlänge des Polymers bestimmt. Die Morphologie von teilkristallinen Polymeren wird zusätzlich durch Comonomereinbau eingestellt, weil die Dicke von Kristalllamellen durch das Einbringen von Kurzkettenverzweigungen beeinflußt werden kann. Das bedeutet, daß die Anzahl von Tie- oder Verbundmolekülen in Copolymeren höher ist als in Homopolymeren mit vergleichbarer Kettenlänge.
- Die Spannungsrißbeständigkeit des erfundungsgemäßen Rohres wird nach einer internen Meßmethode ermittelt. Diese Labormethode ist von M. Fleißner in Kunststoffe 77 (1987), S. 45 ff, beschrieben. Diese Publikation zeigt, daß zwischen der Bestimmung des langsamen Rißwachstums im Zeitstandversuch an rundum gekerbten Probstäben und dem spröden Ast der Zeitstandinnendruckprüfung nach ISO 1167 ein Zusammenhang besteht. Eine Verkürzung der Zeit bis zum Versagen wird durch die Verkürzung der Rißinitierungszeit durch die Kerbe (1,6 mm/Rasierklinge) in Ethylenglykol als spannungsrissförderndem Medium bei einer Temperatur von 80°C und einer Zugspannung von 5 MPa erreicht. Die Probenherstellung erfolgt, indem drei Probekörper mit den Abmessungen 10 x 10 x 90 mm aus einer 10 mm dicken Pressplatte herausgesägt werden. Die Probekörper werden rundum mit einer Rasierklinge in einer eigens dafür angefertigten Kerbvorrichtung (siehe Abbildung 5 in Kunststoffe 77 (1987)) in der Mitte gekerbt. Die Kerbtiefe beträgt 1,6 mm.
- Die Bruchzähigkeit des erfundungsgemäßen Rohres wird ebenfalls nach einer internen Meßmethode an Probstäben mit den Abmessungen 10 x 10 x 80 mm, die aus einer 10 mm dicken Pressplatte herausgesägt wurden, bestimmt. In der bereits erwähnten Kerbvorrichtung werden sechs dieser Probestäbe mit der Rasierklinge in der Mitte gekerbt. Die Kerbtiefe beträgt 1,6 mm. Die Durchführung der Messung entspricht weitgehend der Charpy-Meßprozedur nach ISO 179 bei veränderten Probekörpern und veränderter Schlaggeometrie (Widerlagerabstand). Alle Probekörper werden über eine Zeitspanne von 2 bis 3 h auf die Meßtemperatur von 0°C temperiert. Man legt dann einen Probekörper zügig auf das Widerlager eines Pendelschlagwerks gemäß ISO 179. Der Widerlagerabstand beträgt 60 mm. Der Fall des 2 J Hammers wird ausgelöst, wobei der Fallwinkel auf 160°, die Pendellänge auf 225 mm und die Auftreffgeschwindigkeit auf 2,93 m/sec eingestellt wird. Zur Auswertung der Messung wird der Quotient aus verbrauchter Schlagenergie und Anfangsquerschnittsfläche an der Kerbe  $a_{FM}$  in mJ/mm² berechnet. Dabei können nur Werte bei vollständigem Bruch und Scharnierbruch als Grundlage für einen gemeinsamen Mittelwert dienen (siehe ISO 179).
- Die Kerbschlagzähigkeit ISO wird nach der ISO 179 gemessen. Die Dimension der Probe beträgt 10 x 4 x 80 mm, wobei eine V-Kerbe mit einem Winkel von 45°, einer Tiefe von 2 mm und einem Kerbgrundradius von 0,25 mm eingeschliffen wird.
- Der Biegekriechmodul wird nach DIN 54852-Z4 als Einminütewert gemessen.
- Der S4-Test (Small Scale Steady State - Test) dient dazu, den Widerstand des Rohres gegen schnelle Rißfortpflanzung zu bestimmen und wird an Rohren der Abmessung PN 10 mit einem Durchmesser von 110 mm durchgeführt. Das genaue Verfahren ist in ISO/DIS 13477 beschrieben. Durch diese Methode wird der kritische Druck  $p_c$  in bar ermittelt, oberhalb dessen das unter diesem Druck  $p_c$  stehende Rohr längs über die gesamte Länge

aufreißt.

[0015] Die nachfolgenden Ausführungsbeispiele sollen die Erfindung für den Fachmann noch deutlicher darstellen.

5 Beispiel 1 (erfindungsgemäß):

[0016] Ein Polymeres wurde mit einem Katalysator und nach der Vorschrift der WO 91/18934 unter Einhaltung der nachfolgend in Tabelle 1 angegebenen Betriebsbedingungen hergestellt.

Tabelle 1

	Reaktor I Inhalt: 120 l	Reaktor II Inhalt: 120 l
Temperatur	83 °C	83 °C
Katalysatorzufuhr	0,8 mmol/h	—
Cokatalysatorzufuhr	15 mmol/h	30 mmol/h
Dispergiermittel (Dieselöl)	25 l/h	50 l/h
Ethylen	9 kg/h	10 kg/h
Wasserstoff im Gasraum	74 Vol.-%	1 Vol.-%
Gesamtdruck	8,5 bar	2,7 bar

10

15

20

25

30

[0017] Das so hergestellte Polymere hatte einen Schmelzflußindex  $MFI_{5/190^\circ C}$  von 0,2 g/10 min und eine Dichte  $d$  von 0,948 g/cm<sup>3</sup> und wurde in einem Extruder mit einem Durchmesser von 48 mm und einer Länge entsprechend dem 24,4-fachen des Durchmessers ( $\Delta$  117,12 cm) bei einer Temperatur von 227 °C plastifiziert und anschließend durch eine ringförmige Düse mit einem Außendurchmesser von 32,1 mm und einem Dorn mit einem Durchmesser von 26,5 mm zu einem Rohr mit einem Durchmesservon 32,1 mm und einer Wanddicke von 3,08 mm unter Zuhilfenahme einer Vakuumkalibrierung extrudiert. Die Abkühlung erfolgte in einem Kühlbad mit einer Länge von 3 m, das auf einer Temperatur von 15°C gehalten wurde. Die gemessenen Eigenschaften sind in der nachfolgenden Tabelle 2 angegeben.

Vergleichsbeispiel:

[0018] Ein Ethylenpolymer hergestellt im Einklang mit den Angaben aus Beispiel 1 der EP-A-603 935 in einem Zwei-stufenverfahren besaß einen Schmelzflußindex  $MFI_{5/190^\circ C}$  von 0,48 g/10 min und eine Dichte  $d$  von 0,948 g/cm<sup>3</sup>. Das Ethylenpolymer wurde wie in Beispiel 1 zu einem Rohr gleicher Dimension verarbeitet. Die gemessenen Eigenschaften sind ebenfalls in der nachfolgenden Tabelle 2 zusammengestellt.

[0019] Die Abkürzungen der physikalischen Eigenschaften in der Tabelle 2 haben die folgende Bedeutung:

- BKM = Biegekriechmodul, gemessen nach ISO 54852-Z4 in N/mm<sup>2</sup> als Einminutenwert,
- BZ = Bruchzähigkeit gemessen nach der vorher beschriebenen internen Meßmethode bei 0°C in mJ/mm<sup>2</sup>,
- KSZ<sub>ISO</sub> = Kerbschlagzähigkeit, gemessen nach ISO 179/DIN 53453 in mJ/mm<sup>2</sup> bei -20°C und bei +23°C,
- SRB = Spannungsrißbeständigkeit gemessen nach der internen Meßmethode nach M. Fleißner in h,
- VBK = Verarbeitbarkeit, gemessen als Extruderdurchsatz bei einem Extruder mit einem Durchmesser D von 48 mm und einer Länge L von 24,4·D bei einer konstanten Schneckengeschwindigkeit von 80 Umdrehungen pro min in kg/h,
- p<sub>c</sub> = Widerstand gegen schnelles Rißwachstum, gemessen nach dem S4-Test in bar an Röhren der Druckklasse PN 10 mit einem Durchmesser von 110 mm.

EP 0 739 937 B1

Tabelle 2

	Beispiel 1	Vergleich
BKM	1304	1153
BZ	8,8	6,5
KSZ <sub>ISO</sub> (+23/-20°C)	39,2/24,1	14,7/10,7
SRB	>> 1500	1300
VBK	28,2	26,3
p <sub>c</sub>	> 25	ca. 10

[0020] Die Meßwerte zeigen deutlich, daß das erfindungsgemäße Rohr durchweg bessere Festigkeitseigenschaften besaß und auch bei der Herstellung besser verarbeitet werden konnte.

#### Patentansprüche

1. Hochfestes Rohr aus Ethylenpolymer mit bimodaler Molmassenverteilung, dadurch gekennzeichnet, daß das Ethylenpolymer eine Spannungsrißbeständigkeit SRB, gemessen in Ethylenglykol bei einer Temperatur von 80 °C und einer Zugspannung von 5 MPa, von ≥ 1400 h und eine Bruchzähigkeit BZ, gemessen bei einer Temperatur von 0 °C, von ≥ 7 mJ/mm<sup>2</sup> besitzt und Comonomere mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen in einer Menge von 0 bis 0,1 Gew.-% im niedermolekularen Anteil und in einer Menge von 2,5 bis 4 Gew.-% im höhermolekularen Anteil enthält und einen Schmelzflußindex MFI<sub>5/190°C</sub> von ≤ 0,35 g/10 min besitzt.
2. Rohr nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es aus Ethylenpolymer gefertigt ist, das einen Biegekriechmodul, gemessen nach DIN 54852-Z4 von ≥ 1100 N/mm<sup>2</sup> besitzt.
3. Rohr nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es aus einem Ethylenpolymer gefertigt ist, bei dem das Verhältnis des Gewichts des niedermolekularen Anteils zum Gewicht des höhermolekularen Anteils im Bereich von 0,5 bis 2,0 liegt.
4. Rohr nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der niedermolekulare Anteil des Ethylenpolymers einen Schmelzflußindex MFI<sub>2,16/190°C</sub> im Bereich von 200 bis 800 g/10 min, vorzugsweise von 250 bis 400 g/10 min, besitzt.
5. Rohr nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es aus Ethylenpolymer gefertigt ist, das eine Kerbschlagzähigkeit KSZ<sub>ISO</sub>, gemessen nach ISO 179 (DIN 53453) bei -20°C von wenigstens 15 mJ/mm<sup>2</sup> und bei +23°C von wenigstens 20 mJ/mm<sup>2</sup> besitzt.
6. Rohr nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es aus Ethylenpolymer gefertigt ist, das eine Kerbschlagzähigkeit, gemessen nach ISO 179 (DIN 53453) bei -20°C von wenigstens 20 mJ/mm<sup>2</sup> und bei +23°C von wenigstens 30 mJ/mm<sup>2</sup> besitzt.
7. Rohr nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Widerstand gegen schnelles Rißwachstum, gemessen nach ISO/DIS 13477 an einem Rohr der Druckklasse PN 10 mit einem Durchmesser von 110 mm (S4-Test), von ≥ 20 bar besitzt.
8. Verwendung eines Rohres nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zum Transport von Gasen, insbesondere zum Transport von Erdgas.
9. Verwendung eines Rohres nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zum Transport von Wasser.

#### Claims

1. A very strong pipe of ethylene polymer having a bimodal molecular weight distribution, wherein the ethylene pol-

5 ymer has a stress cracking resistance SCR, measured in ethylene glycol at a temperature of 80°C and a tensile stress of 5 MPa, of ≥ 1400 h and a fracture toughness FT, measured at a temperature of 0°C, of ≥ 7 mJ/mm<sup>2</sup> and contains comonomers having 4 to 6 carbon atoms in an amount of from 0 to 0.1% by weight in the low molecular weight fraction and in an amount of from 2.5 to 4% by weight in the higher molecular weight fraction and has a melt flow index MFI<sub>5/190°C</sub> of ≤ 0.35 g/10 min.

- 2. The pipe as claimed in claim 1, which is produced from ethylene polymer and has a modulus of creep in flexure, measured according to DIN 54852-Z4, of ≥ 1100 N/mm<sup>2</sup>.
- 10 3. The pipe as claimed in claim 1 or 2, which is produced from an ethylene polymer in which the ratio of the weight of the low molecular weight fraction to the weight of the higher molecular weight fraction is in the range from 0.5 to 2.0.
- 15 4. The pipe as claimed in claim 3, wherein the low molecular weight fraction of the ethylene polymer has a melt flow index MFI<sub>2,16/190°C</sub> in the range from 200 to 800 g/10 min, preferably from 250 to 400 g/10 min.
- 5. The pipe as claimed in any of claims 1 to 4, which is produced from ethylene polymer and has a notched impact strength NIS<sub>ISO</sub>, measured according to ISO 179 (DIN 53453), of at least 15 mJ/mm<sup>2</sup> at -20°C and of at least 20 mJ/mm<sup>2</sup> at +23°C.
- 20 6. The pipe as claimed in claim 5, which is produced from ethylene polymer and has a notched impact strength, measured according to ISO 179 (DIN 53453), of at least 20 mJ/mm<sup>2</sup> at -20°C and of at least 30 mJ/mm<sup>2</sup> at +23°C.
- 25 7. The pipe as claimed in any of claims 1 to 6, which has a resistance to rapid crack growth, measured according to ISO/DIS 13477 on a pipe of pressure class PN 10 with a diameter of 110 mm (S4 test), of ≥ 20 bar.
- 8. The use of a pipe as claimed in any of claims 1 to 7 for transporting gases, in particular for transporting natural gas.
- 9. The use of a pipe as claimed in any of claims 1 to 7 for transporting water.

#### Revendications

- 1. Tuyau à haute résistance en polymère d'éthylène ayant une distribution bimodale des masses molaires, caractérisé en ce que le polymère d'éthylène possède une résistance au fendillement sous contrainte SRB, mesurée dans l'éthylène glycol à une température de 80°C et sous une contrainte de tension de 5 MPa, supérieure ou égale à 1400 h et une ténacité à la rupture BZ, mesurée à une température de 0°C, supérieure ou égale à 7 mJ/mm<sup>2</sup> et des comonomères avec 4 à 6 atomes de carbone en une quantité de 0 à 0,1 % en poids dans la portion des faibles masses molaires et en une quantité de 2,5 à 4 % en poids dans la portion des masses molaires plus élevées et un indice de masse fondue MFI<sub>5/190°C</sub> inférieur ou égal à 0,35 g/10 min.
- 2. Tuyau selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est fabriqué en un polymère d'éthylène qui possède un module de fluage à la flexion, mesuré selon la norme DIN 54852-Z4, supérieur ou égal à 1100 N/mm<sup>2</sup>.
- 45 3. Tuyau selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il est fabriqué en un polymère d'éthylène dans lequel le rapport du poids de la portion des faibles masses molaires au poids de la portion des masses molaires plus élevées est dans le domaine de 0,5 à 2,0.
- 4. Tuyau selon la revendication 3, caractérisé en ce que la portion des faibles masses molaires du polymère d'éthylène possède un indice de masse fondue MFI<sub>2,16/190°C</sub> dans le domaine de 200 à 800 g/10 min, de préférence de 250 à 400 g/10 min.
- 50 5. Tuyau selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il est fabriqué en polymère d'éthylène qui possède un indice de résilience KSZ<sub>ISO</sub>, mesuré selon la norme ISO 179 (DIN 53453) à -20°C d'au moins 15 mJ/mm<sup>2</sup> et à +23°C d'au moins 20 mJ/mm<sup>2</sup>.
- 55 6. Tuyau selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'il est fabriqué en polymère d'éthylène qui possède un indice de résilience, mesuré selon la norme ISO 179 (DIN 53453) à -20°C d'au moins 20 mJ/mm<sup>2</sup> et à +23°C d'au moins

**EP 0 739 937 B1**

30 mJ/mm<sup>2</sup>.

- 5      7. Tuyau selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il possède une résistance à la croissance rapide des fissures, mesurée selon la norme ISO/DIS 13477 sur un tuyau de la classe de pression PN 10 avec un diamètre de 110 mm (test S4), supérieure ou égale à 20 bars.
8. Utilisation d'un tuyau selon l'une des revendications 1 à 7 pour le transport de gaz, en particulier pour le transport de gaz naturel.
- 10     9. Utilisation d'un tuyau selon l'une des revendications 1 à 7 pour le transport de l'eau.

15

20

25

30

35

40

45

50

55